

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-61407

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)12月20日

C 01 B 13/14
33/18
C 01 F 7/02
C 01 G 23/053

B 6939-4G
D 6570-4G
H 7158-4G
8216-4G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 微小球形粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭60-11719

⑰ 公 開 昭61-171533

⑱ 出 願 昭60(1985)1月23日

⑲ 昭61(1986)8月2日

⑳ 発 明 者	佐 藤	護 郎	福岡県北九州市若松区大字頓田2530
㉑ 発 明 者	有 馬	悠 策	福岡県遠賀郡遠賀町広渡1560
㉒ 発 明 者	小 松	通 郎	福岡県遠賀郡遠賀町別府字木垂4031-1
㉓ 発 明 者	田 中	博 和	福岡県北九州市八幡西区本城3506-3 大庭ハイツ礎地 302号
㉔ 発 明 者	田 中	喜 凡	福岡県鞍手郡鞍手町大字小牧2333-154
㉕ 発 明 者	島 田	武 雄	福岡県北九州市若松区山ノ堂町9-38
㉖ 出 願 人	触媒化成工業株式会社		東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉗ 代 理 人	弁理士 佐田 守雄		
審 査 官	吉 見 京 子		

1

2

㉘ 特許請求の範囲

1 無機酸化物又は水酸化物のゾル、ゲル、懸濁液を噴霧乾燥して平均粒子径0.5~30 μ の球状粒子を得るに当り乾燥を

- a 低乾燥速度で乾燥する段階とこれに続く
b 高乾燥速度で乾燥する段階

の2段の乾燥段階で行うことを特徴とする微小球形無機酸化物粒子の製造方法。

2 低乾燥速度域での乾燥速度が0.02kg水分/秒、kg固型分以下であり、高乾燥速度域での乾燥速度が0.04kg水分/秒、kg固型分以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。

㉙ 発明の詳細な説明

本発明は微小球形無機酸化物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは噴霧乾燥法により微小球形無機酸化物を製造するに当り、その乾燥を異った条件下の2段階で行うことにより、非常に球形度が高く、分散の良い粒子を製造する方法に関するものである。

噴霧乾燥法により球形粒子を得ることは古くから食品、医薬品、触媒工業などの分野で行われて

おり、数十ミクロン~数百ミクロンの広い幅での球状粒子が得られている。

これらの乾燥法は噴霧された液滴を100~500℃の直接又は間接加熱された熱風と接触させ、液滴の表面から急速に溶媒を蒸発乾燥させることにより球状粉末を得る方法である。また上記液滴製造法は大別して次の2種類の方法に分けられる。1つは、供給液を高圧下に微細孔を通過させて液滴とする方法(ノズル型式)で、他は高速回転板により、液を遠心力で液滴とする方法(アトマイザー型式、ディスク式)であり、これらはいずれも液に直接力を加えて細分断する形式の液滴製造法である。

しかしながら、30 μ 以下の微小球形粒子を得るためにはいずれの方法にも問題がある。その第1は微小液滴の連続発生法であり、その第2は乾燥して得られる粉体の形状である。ノズル形式で微小球形粒子を得ようとすれば、当然噴霧圧力を大幅に高くするか、微細孔の径を極端に小さくする必要があるが、ポンプ、配管、接続部の耐圧構造、材質、無機懸濁物による摩擦、塊状物や異物

によるノズルの詰りなど多大な問題が発生し、長期安定生産は望めない。アトマイザー形式での回転による液滴製造では、回転数の増加がその手段となるが、回転伝達機構の摩耗、破損、発熱の除去など多くの問題があり、やはり長期安定運転は望めない。

本発明者らは第1の問題、即ち微小液滴の連続発生法には二流体ノズルによる噴霧法（同一ノズルの中へ液体と高速気体を供給し、気体のせん断力で液を霧状まで微細に噴霧する方法、きりふき原理の応用）を採用することで目的を達成することを見出した。この方法によれば、気体圧力1～10kg/cm²、ノズルよりの流出速度300m/sec以上の運転で、30μ以下の微小粒子を得ることが可能である。

第2のさらに大きな問題は、この二流体ノズルによる噴霧法によっても30μ以下粒子の製造は可能であるが、球形度が高く中空でない粒子を得ることは困難である。

まず第一に噴霧された微小液滴は粉末やコロイド粒子が液滴内部でも流動性や移動自由度をもち、第二に液滴からの初期の水分蒸発は液滴表面のみから行われることである。微小液滴では比表面積が大きく、通常の100～500℃のガス雰囲気には噴霧された液滴は急速な表面からの蒸発が起り、表面部分のみが固化し易く、その結果得られる粒子は球形度を損うばかりでなく、中空やへその発生、極端な場合はひずめ状など雑多な非球形粒子となる。またノズルが高温域に直接されされることにより、ノズルの閉塞やそれに伴う偏流が起りやすく、長期安定運転は困難であつた。

本発明者等は球形度の高い密な微小粒子を得べく鋭意研究を重ねた結果、二流体ノズル式噴霧法による液滴を、第1段階として低速乾燥速度で乾燥し、第2段階として高速乾燥速度で乾燥することにより、形状、密度において満足すべき微小球形粒子が得られることを見出した。本発明はこの知見に基くものである。

以下本発明を工程順を追って説明する。

本発明の原料は、ゾル、ヒドロゲル、酸化物微粉懸濁液、酸化物キセロゲル懸濁液などが用いられるが、微小球形粒子を得る目的からして、ゾル

供給液の水分量 (kg 水分/Hr) — 第1乾燥域通過後の粉体の含む水分量 (kg 水分/Hr)
噴霧された液滴の第1乾燥域での滞留時間 (秒) × 供給液中の固型分 (kg 固型分/Hr)

又は懸濁液の粘度は500cp以下、好ましくは50cp以下が望ましい、

そして原料としては例えば、シリカゾル、アルミナゾル、鉄ゾル、チタニヤゾル、ジルコニヤゾルなどの高濃度で低粘度液状であるコロイド液、有機シリコン、有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどの化合物溶液又はその加水分解懸濁液、ケイ酸液、ビドロゲルなどの低分子量加水分解液などが使用可能であり、この中でも高濃度で低粘度のゾル液が最も適している。また目的に応じ、これらの原料を混合して供することも可能である。

本発明に用いられる微小液滴製造設備としては、二流体ノズル式噴霧法が適している。これは“霧吹き”と称せられる液滴製造法の総称であるが、液単味を高压や高速回転で切断し液滴を製造するのに比較し、高速の気体で液をせん断し液滴化するため微細な液滴を製造し易いからである。本法で噴霧する場合、気体の圧力は1～10kg/cm²、好ましくは2.5～8.0kg/cm²、ノズルより噴出する気液混合体の線速度は300m/sec以上、好ましくは400～700m/secが良い。

本発明の第1段階の乾燥は気液二流体混合ノズルで噴霧された微小液滴を低速乾燥速度で乾燥することにある。乾燥用の気流は噴霧流に対し平行流又は直角流であることが必要である。第1段階の乾燥に於ては、乾燥用ガスは予め加熱され、温度は10～100℃、好ましくは30～60℃であり、そのノズルより供給される噴霧用気体との流量の比は11000～500、好ましくは5000～900であることが必要である。乾燥用ガスはLNG、LPG、油状燃料を燃焼したガスそのままでよく、又、予めこれらの燃焼や電気などにより間接加熱された空気によつてもよい。

本発明の目的は中空や異形でない微小球形粒子を得るにあり、そのためには第1段階の乾燥をゆるやかに行なう必要がある。本発明によれば低温乾燥域での乾燥速度は0.02kg 水分/秒、kg 固型分以下、好ましくは0.016kg 水分/秒、kg 固型分以下である必要がある。

この乾燥速度は便宜上次式で表わされる。

得られる粉体の径が 30μ 以上の場合、本条件下でも非常に中空度が高く、へその多い粉末が得られる。また、乾燥速度が本発明より大きい場合、中空やへその多い粉末が得られるばかりか、ひづめ状やかけら状の軽質な非球形粒子が得られる。

このようにして得られる第1乾燥を経た粉末は、その水分含有量は12%以上であり、これは過剰な乾燥雰囲気からされていないことを示している。

本発明の第1段階の乾燥に於て、乾燥用気体は予め加湿して湿度を調節したものでも構わない。また既に用いられた気体より粉体を除去した後の気体の一部を循環使用することは好ましいことである。

本発明の第2段階の乾燥は、第1段階の乾燥で得られた粉末を高速で乾燥することにある。第1段階の乾燥で得られた粉末は多量の水分を含んでおり、可能な限り早急に脱水する必要がある。さもなければ、粉末同志の接触による凝集粉体の発生や、蒸発水の凝固による液滴による濡れの発生、管壁や乾燥室壁への衝突による非球形化、スケール化などのトラブルの原因となる。

本発明によれば、第1段階の乾燥で得られた粉末を $110\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ の気体と接触させて、乾燥速度を 0.04kg 水分/秒、 kg 固型*

*分以上、好ましくは 0.05kg 水分/秒、 kg 固型分とすることにより、凝集粒子や衝突による異形粒子がほとんど無い製品が得られ連続生産が可能となった。

第2段階の乾燥により得られた粉体は湿式、乾式捕集など任意の方法で捕集されるが、乾式バグフィルターを用いる方法が最も簡便で好ましい。さらに得られた微小球粉末は必要に応じ、分級や焼成などの工程を得た後、目的の用途に供せられる。

本発明で得られる微小球状粒子は、次の性状をもっている。

真球度	0.85以上
嵩密度	$0.7\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$
サイズ範囲	$0.5\sim 30\mu$

次に本発明の実施例を比較例と共に示す。

実施例及び比較例

市販のシリカゾル、チタニヤゾル、アルミナゾルを原料とし二流体ノズル式噴霧法を用いて微粉末乾燥品を得た。試料A、B、Cは低乾燥速度域と高乾燥速度域の2段の乾燥段階を経る方法を用いた本発明の実施例である。また試料D、Eは高乾燥速度域に直接噴霧方法を用いた。

各試料の製造条件を表-1に示す。

表 1

	試料	供給液種	酸化物濃度	粘度cp	低乾燥速度	低温乾燥後の水分	高乾燥速度
実施例	A	シリカゾル	30%	3	0.016	13.6%	0.20
	B	チタニヤゾル	20	20	0.015	18.3	0.18
	C	アルミナゾル	8	130	0.008	29.1	0.06
比較例	D	シリカゾル	30	3			0.17
	E	アルミナゾル	8	130			0.10

噴霧乾燥された粉末を 500°C で1時間焼成して得られた粉末の性状は表-2のようであった。

なお下記表に言う真球度とは走査型電子顕微鏡(SEM)で2000倍拡大し、単一粒子が重ならない様分散した電子顕微鏡写真を取り、これを島津製作所製のイメージアナライザーで画像解析し、単一粒子1ヶ1ヶの投影面の面積と円周を測定し、面積から真円と仮定して得られる相当直径をHD

とし、又円周から真円と仮定して得られる相当直径をHdとしたときのこれらの2つの比即ち

$$\text{真球度} = \frac{\text{HD(面積からの相当直径)}}{\text{Hd(円周からの相当直径)}}$$

のことである。

そしてこの真球度の値が $0.850\sim 1.00$ のものを真球とした。かつサンプリングしたもののうち、真球が90%以上認められるものを真球状微粒子と

名付けた。又、表面上に小さい粒子の附着、陥没などの認められる粒子は真球とはしない。

表 - 2

試料	真球度	嵩密度 g/cm^3	平均粒径 μ
A	0.97	1.00	10
B	0.98	1.08	5
C	0.91	0.87	6
D	0.78	0.42	12
E	0.80	0.56	6

(註) 第1図、第2図、第3図は本発明の実施例A、B、Cの資料の顕微鏡写真であつて粒子の揃つた球状物であることを示し

ている。これに対し第4図及び第5図は比較例による資料の顕微鏡写真であつて、共に粒形が球状でなかつたり不揃いになることを示している。

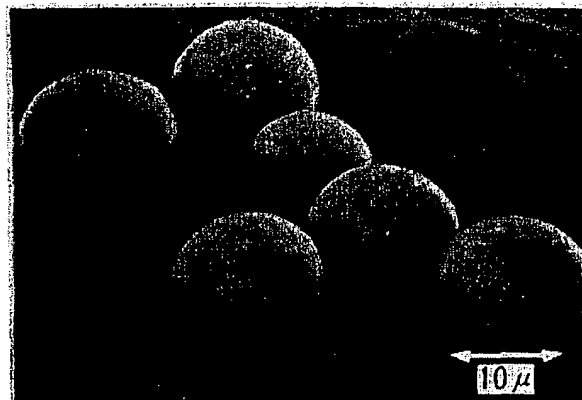
5 図面の簡単な説明

第1図ないし第5図は何れも本発明方法による粒子及び比較例の方法による粒子の顕微鏡写真である。

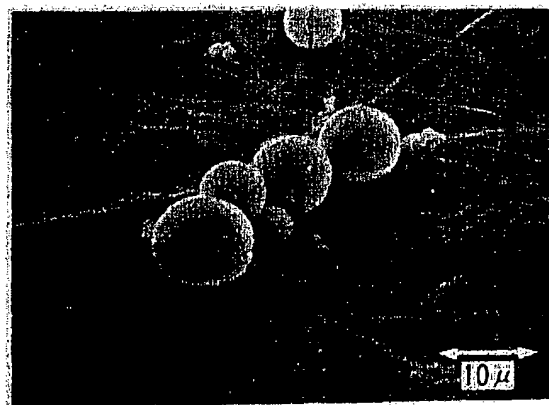
10

15

第1図



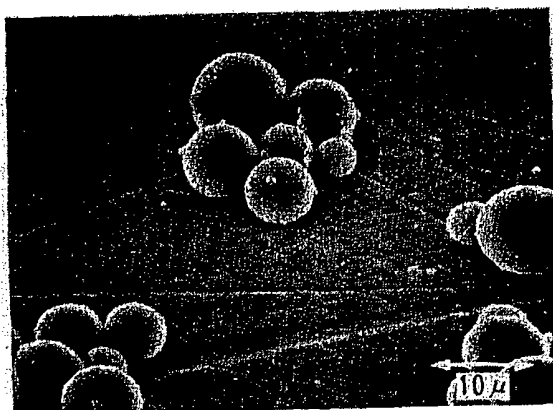
第2図



(5)

特公 平 2-61407

第3図



第4図



第5図

